

162. E. Wedekind und Fr. Feistel: Weitere Untersuchungen über den Zerfall von quartären Ammoniumnitratn unter dem Einfluß von Aminen; die Zerfalls-Geschwindigkeit als Funktion der Basizität der Amine (59. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom).

(Eingegangen am 20. März 1934.)

Vor einiger Zeit haben wir über den sog. Amin-Effekt bei quartären Ammoniumnitratn und seinem Zusammenhang mit der Solvat-Bildung bei Ammoniumsalzen berichtet¹⁾. Wie sich bereits aus einer früheren Untersuchung von E. Wedekind und H. Uthe²⁾ mit Amin-ammoniumsalzen gezeigt hatte, tritt der Amin-Effekt-Zerfall der Quartärsalze — auch bei einfachen Quartärsalzen mit bestimmten Konstitutions-Merkmalen — nur unter dem Einfluß von primären und sekundären Aminen ein, Tertiärbasen sind stets wirkungslos: hier fehlt eben der reaktive Wasserstoff am Stickstoff, der unter Vermittlung der zunächst gebildeten Solvate für den Zerfall nach folgendem allgemeinen Schema: $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)NO_3 + H.NH$ (bzw. X) $y \rightleftharpoons N(R_1)(R_2)(R_3) + R_4H$ (bzw. X) $N.y + HNO_3$ erforderlich ist.

Kinetische Messungen — bei den aktiven Formen auf Grund der Drehungsverminderung, bei den inaktiven Formen auf Grund der Leitfähigkeits-Änderung — ließen schon damals Zusammenhänge zwischen Reaktions-Geschwindigkeit und Basizität der in Betracht kommenden Amine zu Tage treten. Diese wurden inzwischen näher studiert³⁾; sie bilden den Gegenstand dieser Mitteilungen. Zum Durchführen unseres Arbeits-Planes war es erforderlich, möglichst viele und mannigfaltig zusammengesetzte sekundäre und primäre Amine zum Vergleich heranzuziehen.

Bei diesen Versuchen war die optische Messung in den wenigsten Fällen durchführbar; teils war die Löslichkeit der krystallinen Basen zu gering, um die Messung polarimetrisch ausführen zu können, da sie sich über zu lange Zeit hinzog und am Polarisationsrohr unkontrollierbare Undichtigkeiten bei längerer Dauer auftreten können, teils waren die Basen selbst gefärbt, teils trat nach Umsatz im Polarisationsrohr eine zu starke Trübung auf, die auch wieder eine genaue Ablesung unmöglich machte. Wir griffen deshalb zu absoluten Leitfähigkeits-Messungen, deren Ausführung weiter unten kurz zu behandeln sein wird. Zunächst aber wurden die Einflüsse der Temperatur-Erhöhung und der Konzentrations-Änderung auf die Zerfalls-Geschwindigkeit studiert.

Wird bei der graphischen Darstellung⁴⁾ die Zeit 120 Min. herausgegriffen, so ist die Leitfähigkeit bei der konstanten Temperatur 25⁰ von 5.95 auf 5.00,

¹⁾ Die letzte Mitteilung s. B. **63**, 2743ff. [1930].

²⁾ B. **58**, 470ff. [1925].

³⁾ Als Quartärsalz wurde wieder das Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumnitrat (fernerhin kurz das „Nitrat“ genannt) verwendet.

⁴⁾ Auf Wiedergabe der Diagramme wird im Interesse der Raum-Ersparnis verzichtet.

a) Inaktives Nitrat + Anilin (1:50 Mol)

0.1000 g Nitrat + 1.5500 g Anilin, aufgefüllt auf 10 ccm CHCl_3 ; c des Gefäßes: 0.1542

Leitfähigkeits-Änderung bei $t = 25^{\circ}$			Leitfähigkeits-Änderung bei $t = 35^{\circ}$		
t = Min.	$W_x = \Omega$	k	t = Min.	$W_x = \Omega$	k
0	25900	5.95×10^{-7}	0	20000	7.71×10^{-7}
135	31000	4.93×10^{-7}	40	23700	6.50×10^{-7}
345	36900	4.17×10^{-7}	95	32500	4.74×10^{-7}
415	41120	3.75×10^{-7}	140	42500	3.62×10^{-7}
475	45160	3.41×10^{-7}	250	82500	1.87×10^{-7}
			360	127500	1.22×10^{-7}

also um 15.9% ihres Anfangswertes in der Zehnerpotenz zurückgegangen. Bei der konstanten Temperatur 35° ist sie von 7.71 auf 4.05, also um 47.7% ihres Anfangswertes zurückgegangen, was ungefähr dem Quotienten 3 entspricht; also zerfällt das Nitrat bei der Temperatur-Erhöhung von 10° etwa 3-mal schneller⁵⁾.

a) Inakt. Nitrat + α -Naphthylamin
(1:50 Mol)0.1000 g + 2.3824 g auf 10 ccm CHCl_3
c des Gefäßes = 0.1542Leitfähigkeits-Veränderung bei $t = 35^{\circ}$

t = Min.	$W_x = \Omega$	k
0	16550	9.29×10^{-7}
10	16920	9.11×10^{-7}
70	20650	7.46×10^{-7}
130	25650	6.01×10^{-7}
155	28600	5.39×10^{-7}
215	34450	4.75×10^{-7}

b) Inakt. Nitrat + α -Naphthylamin
(1:10 Mol)0.1000 g + 0.4765 g auf 10 ccm CHCl_3
c des Gefäßes = 0.0968Leitfähigkeits-Veränderung bei $t = 35^{\circ}$

t = Min.	$W_x = \Omega$	k
0	28600	3.38×10^{-7}
20	29000	3.33×10^{-7}
35	29900	3.22×10^{-7}
85	31000	3.12×10^{-7}
175	32200	3.01×10^{-7}
330	36400	2.66×10^{-7}

Wird in der graphischen Darstellung die Zerfallszeit 220 Min. herausgegriffen, so ist die Leitfähigkeit beim Verhältnis 1:50 Mol von 9.29 auf 4.05, also um rund 57% ihres Anfangswertes in der Zehnerpotenz zurückgegangen, während beim Verhältnis 1:10 Mol die Leitfähigkeit von 3.38 auf 2.98, also um etwa 11.8% ihres Anfangswertes in der Zehnerpotenz abgenommen hatte, was einem Verhältnis von 1:5 entspricht. Also ist die Geschwindigkeit dem Molverhältnis direkt proportional.

Hierauf wurde zu weiteren Messungen des Zerfalls mit verschiedenen Zusatz-Basen⁶⁾ übergegangen.

⁵⁾ Von der üblichen Bestimmung bzw. Berechnung des Temperatur-Koeffizienten nach van't Hoff mußte leider abgesehen werden, da es keinen Sinn hatte, die für diese Berechnung erforderlichen Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen, denn über die Ordnung des Prozesses und damit über die zu verwendende Formel besteht noch keine Klarheit.

⁶⁾ Eine Untersuchung der Einwirkung von flüssigem Ammoniak wurde so durchgeführt, daß sowohl aktives als auch inaktives Nitrat 3 Stdn. unter flüssigem Ammoniak stehen gelassen wurde. Soweit wir beobachten konnten, hatte sich im flüssigen Ammoniak nichts von dem Nitrat gelöst. Dementsprechend fand sich das Nitrat nach Abdunsten des Ammoniaks unverändert vor (Zers.-Pkt. 152°). Bei Verwendung der aktiven Form wurde auch das ursprüngliche Drehungsvermögen in Chloroform wiedergefunden.

1) Akt. Nitrat + Äthylendiamin (1:50 Mol)
 optische Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 1.000 g, aufgefüllt auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	α
0	0.61 ⁰
15	0.44 ⁰
30	0.33 ⁰
45	0.26 ⁰ Halbwertszeit 34 Min.

2) Akt. Nitrat + Tetrahydro-chinolin (1:50 Mol)
 optische Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 2.2180 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	α
0	0.48 ⁰
22	0.42 ⁰
65	0.31 ⁰
105	0.24 ⁰ Halbwertsz. 105 Min.

3) Akt. Nitrat + Tetrahydro-isochinolin 1:50 Mol)
 optische Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 2.2180 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	α
0	0.60 ⁰
30	0.33 ⁰
70	0.08 ⁰ Halbwertszeit 34 Min.

4) Inakt. Nitrat + *o*-Toluidin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.3566 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	44500	3.47×10^{-7}
180	47000	3.28×10^{-7}
275	48750	3.16×10^{-7}
400	51250	3.01×10^{-7}
575	32250	2.9×10^{-7}

5) Inakt. Nitrat + *m*-Toluidin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.3566 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	30000	3.23×10^{-7}
75	30800	3.14×10^{-7}
200	34800	2.78×10^{-7}
375	41750	2.32×10^{-7}

6) Inakt. Nitrat + *p*-Toluidin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.3566 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	28800	3.14×10^{-7}
15	32200	3.01×10^{-7}
40	32800	2.95×10^{-7}
230	40000	2.42×10^{-7}
365	50000	1.93×10^{-7}

7) Inakt. Nitrat + *o*-Chlor-anilin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.4246 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	42500	3.62×10^{-7}
250	42500	3.62×10^{-7}
385	42500	3.62×10^{-7}
1330	47750	3.22×10^{-7}

8) Inakt. Nitrat + *m*-Chlor-anilin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.4246 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	29400	5.25×10^{-7}
220	30800	5.01×10^{-7}
340	32800	4.70×10^{-7}
480	34500	4.47×10^{-7}

9) Inakt. Nitrat + *p*-Chlor-anilin (1:10 Mol)
 Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.4246 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	16200	5.97×10^{-7}
45	16450	5.88×10^{-7}
75	16850	5.74×10^{-7}
105	17400	5.56×10^{-7}
1080	77250	1.25×10^{-7}

10) Nitraniline ließen einen noch langsameren Zerfall erwarten; es trat dieser tatsächlich sowohl beim *o*- als auch beim *p*-Derivat selbst nach 5 Tagen nicht ein, so daß von einem meßbaren Zerfall nicht die Rede sein kann.

11) Inakt. Nitrat + Cyclohexylamin⁷⁾ (1:50 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 1.6540 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	$W \cdot \kappa = \Omega$	k
0	35500	2.72×10^{-7}
20	40000	2.42×10^{-7}
85	50000	1.96×10^{-7}
240	87500	1.10×10^{-7}
300	93500	1.04×10^{-7}

In diesem Falle konnte der Zerfall auch optisch verfolgt werden:

Akt. Nitrat + Cyclohexylamin (1:50 Mol)

optische Messung bei $t = 35^{\circ}$

t = Min.	α
0	0.45°
20	0.39°
43	0.32°
70	0.22°

12) Pyridin und 13) Chinolin brachten keinen Zerfall zustande.

14) Inakt. Nitrat + *o*-Phenylendiamin
(1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.3600 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	$W \cdot \kappa = \Omega$	k
0	35700	4.32×10^{-7}
35	41700	3.70×10^{-7}
90	55600	2.77×10^{-7}
155	95000	1.62×10^{-7}
345	230000	4.21×10^{-8}
480	500000	3.08×10^{-8}

15) Inakt. Nitrat + *m*-Phenylendi-
amin (1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$
 0.1000 g + 0.3600 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	$W \cdot \kappa = \Omega$	k
0	16800	5.76×10^{-7}
20	17900	5.41×10^{-7}
60	21500	4.50×10^{-7}
100	25000	3.87×10^{-7}
200	39200	2.47×10^{-7}
500	100000	9.86×10^{-8}

16) Inakt. Nitrat + *p*-Phenylendiamin (1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$

0.1000 g + 0.3600 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	$W \cdot \kappa = \Omega$	k
0	35650	4.63×10^{-7}
15	37800	4.08×10^{-7}
40	41600	3.71×10^{-7}
60	47600	3.24×10^{-7}
100	59000	2.61×10^{-7}
140	80000	1.93×10^{-7}
240	143000	1.08×10^{-7}

17) *p*-Amino-phenol löst sich nicht in Chloroform; deshalb wurde bei einer qualitativen Untersuchung ausnahmsweise eine gesättigte alkohol. Lösung als Zusatz zur chloroformischen Nitrat-Lösung benutzt. Über 4 Stdn. konstante Leitfähigkeit, mithin kein Zerfall.

⁷⁾Auch wurde mit Cyclohexylamin einer der früher bereits erwähnten Versuche durchgeführt, bei denen durch Wägung nachgewiesen wurde, daß der Zerfall auf Bildung einer labilen Solvat-Verbindung zurückzuführen ist:

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	5.0555 g
30 Min. Vakuum 14 mm bei 36°	
120 „ Hochvak. „ 36°	
60 „ „ „ 66°	
60 „ „ „ III ⁰	5.0455 g

Das Endgewicht liegt also unter dem Ausgangsgewicht.

18) Inakt. Nitrat + α -Naphthylamin
(1:10 Mol) (vergl. oben)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^\circ$
0.1000 g + 0.4763 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	28600	3.38×10^{-7}
60	29900	3.22×10^{-7}
200	32200	3.01×10^{-7}
355	36400	2.66×10^{-7}
955	66750	1.45×10^{-7}

19) Inakt. Nitrat + β -Naphthylamin
(1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^\circ$
0.1000 g + 0.4763 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	37100	4.1×10^{-7}
50	37100	4.1×10^{-7}
140	41750	2.93×10^{-7}
295	59000	2.61×10^{-7}
895	136500	1.13×10^{-7}

p-Amino-benzoesäure und Harnstoff riefen keinen Zerfall hervor.

20) Inakt. Nitrat + Benzidin⁸⁾ (1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^\circ$
0.1000 g + 0.6131 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	37200	4.14×10^{-7}
30	45500	3.39×10^{-7}
100	57200	2.70×10^{-7}
400	167000	9.23×10^{-8}
535	436000	3.54×10^{-8}

21) Inakt. Nitrat + Amino-antipyrin
(1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^\circ$
0.1000 g + 0.6665 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	74500	2.07×10^{-7}
50	74500	2.07×10^{-7}
195	77000	2.01×10^{-7}
295	79500	1.94×10^{-7}
345	80000	1.93×10^{-7}
480	82000	1.88×10^{-7}

22) Inakt. Nitrat + Monomethyl-
amino-antipyrin) (1:10 Mol)

Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^\circ$
0.1000 g + 0.7125 g auf 10 ccm CHCl_3

t = Min.	W. $\kappa = \Omega$	k
0	57400	1.68×10^{-7}
45	80000	1.21×10^{-7}
190	125000	4.74×10^{-8}
290	133000	7.28×10^{-8}
340	133000	konstant
475	133000	„

23) Bei Phenyl-hydrazin war eine Messung in chloroformischer Lösung nicht möglich, da Phenyl-hydrazin schon allein mit Chloroform bei der Versuchs-Temperatur reagiert. Wir machten deshalb einen kombinierten Solvat-¹⁰⁾ und optischen Versuch ohne Verwendung von Chloroform. Zuerst wurde aktives Nitrat mit Phenyl-hydrazin im Hochvakuum behandelt und hierauf nach eingetretener Konstanz der Rückstand polarisiert.

Schiffchen + aktives Nitrat anfangs.....	5.0257 g
60 Min. Normalvakuum 14 mm bei 30°	
80 „ Hochvakuum 36°	
100 „ „ 66°	
255 „ „ 111°	5.0076 g

Der Rückstand, in Alkohol (10 ccm) gelöst und polarisiert, ergab völlige Inaktivität. Folglich war Phenyl-hydrazin mit dem Nitrat eine solvatische Bildung eingegangen und hatte den Zerfall bewirkt.

⁸⁾ Hingegen rief Hydrazobenzol keinen Zerfall hervor; die Leitfähigkeit blieb über 2×24 Stdn. konstant.

⁹⁾ Bei Verwendung von Dimethylamino-antipyrin blieb die Leitfähigkeit unverändert.

¹⁰⁾ Über Zweck und Anordnung derartiger Versuche vergl. E. Wedekind u. Feistel, B. 63, 2743 [1930].

24) Beim Piperidin trat die stärkste, bisher beobachtete Wirkung ein, so daß das Verhältnis von 1:50 auf 1:5 Mol reduziert werden mußte, um überhaupt zeitliche Messungen bei der Versuchs-Temperatur anstellen zu können.

Akt. Nitrat + Piperidin (1:5 Mol) optische Messung bei $t = 35^{\circ}$		Inakt. Nitrat + Piperidin (1:5 Mol) Leitfähigkeits-Messung bei $t = 35^{\circ}$		
0.1000 g + 0.1481 g auf 10 ccm CHCl_3		0.1000 g + 0.1481 g auf 10 ccm CHCl_3		
t = Min.	α	t = Min.	$W \cdot x = \Omega$	k
0	0.61	0	40000	2.42×10^{-7}
35	0.38	25	62500	1.55×10^{-7}
55	0.31	80	83500	1.16×10^{-7}
80	0.14	170	172000	5.96×10^{-8}
105	0.05	240	273000	3.55×10^{-8}
		295	400000	2.45×10^{-8}

Ein Überblick über das vorstehend gebrachte Zahlenmaterial und das der bereits in der früheren Arbeit behandelten Amine gibt die Tabelle auf S. 851, in welcher bedeuten: H.-Z. die Halbwertszeit¹¹⁾ in Min., λ_0 die Leitfähigkeit bei der Zeit 0 Min., λ 8 St. die Leitfähigkeit nach 8 Stdn., $\Delta \lambda$ /St. die Differenz der beiden Leitfähigkeitswerte durch 8 dividiert, also pro Stunde, M.-V. das Molverhältnis.

Diskussion der Ergebnisse.

Wenn eingangs gesagt wurde, daß nur sekundäre und primäre Amine für den Amin-Effekt in Betracht kommen können, so fällt bei einem Blick auf diese Zusammenstellung auf, daß das sekundäre Diphenylamin wirkungslos ist. Hier zeigt sich schon die oben angedeutete Abhängigkeit von der Basizität besonders deutlich; Diphenylamin ist eben in der ganzen Reihe die schwächste Base, während Piperidin¹²⁾ als die stärkste erscheint, der sich die übrigen untersuchten sekundären und primären fetten Amine anschließen. Dimethylamin erscheint erwartungsgemäß basischer als die fetten primären Amine. Analoges gilt von den Basen der Pyrazolon-Reihe. Die bisherigen Betrachtungen lassen bereits die Bedeutung der Basizität der in Betracht kommenden Amine so scharf hervortreten, daß die Frage berechtigt erscheint, ob nicht die Reaktions-Geschwindigkeiten annähernd den wirklichen Basen-Stärken parallel gehen. Über die Basizität der Amine, durch exakte physikalisch-chemische Methoden ermittelt, gibt es leider nicht vollständige bzw. für unsere Zwecke stets brauchbare Daten. Am ersten kämen noch die Ergebnisse der Arbeiten von H. Goldschmidt und E. Mathiesen¹³⁾ in Betracht, welche die Affinitätsgrößen organischer

¹¹⁾ Halbwertszeit und Leitfähigkeit nach 8 Stdn. wurden aus graphischen Darstellungen abgeleitet.

¹²⁾ Ihre H.-Z. beträgt 5.5 Min., während das in Bezug auf die C- und H-Atome am nächsten stehende Diäthylamin eine H.-Z. von 26 Min. hat. Dieser Unterschied ist so groß, daß er nicht allein durch das doch recht unwesentliche Defizit von einem Kohlenstoff erklärt werden kann. Es liegt nahe, für die stärkere Wirkung des Piperidins die cyclische Bindung in letzterem verantwortlich zu machen; aus rein sterischen Gründen könnte man sich vorstellen, daß durch die festgelegte Lage des Ringes das Wasserstoffatom am Stickstoff weniger behindert ist, als es die beiden Äthylgruppen im Diäthylamin bewirken könnten, welche nicht durch eine Ringbindung festgelegt sind.

¹³⁾ H. Goldschmidt u. E. Mathiesen, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 116 [1920], **112**, 423 [1924], **119**, 439 [1926].

	M.-V.	H.-Z.	λ_0	$\lambda/8 \text{ St.}$	$\Delta \lambda/\text{St.}$
Piperidin	1:50	5.5	—	—	—
Isoamylamin	1:50	25	—	—	—
Isobutylamin	1:50	45	—	—	—
Propylamin	1:50	47	—	—	—
Butylamin	1:50	88	—	—	—
Diäthylamin	1:50	26	—	—	—
Benzyl-äthyl-amin	1:50	42	—	—	—
Dibenzylamin	1:50	80	—	—	—
Benzylamin	1:50	90	—	—	—
Methyl-anilin	1:50	90	—	—	—
Äthyl-anilin	1:50	150	—	—	—
Benzyl-anilin	1:50	195	—	—	—
Anilin	1:50	250	5.95×10^{-7}	3.41×10^{-7}	0.3175
Cyclohexylamin	1:50	70	—	—	—
Äthylendiamin	1:50	34	—	—	—
<i>o</i> -Phenylendiamin	1:10	—	4.32×10^{-7}	7.5×10^{-8}	0.7900
	1:50	—	—	—	3.9500
<i>m</i> -Phenylendiamin	1:10	—	—	—	0.8625
	1:50	—	5.76×10^{-7}	9.85×10^{-8}	4.3125
<i>p</i> -Phenylendiamin	1:10	—	4.63×10^{-7}	6.7×10^{-8}	0.9912
	1:50	—	—	—	4.5960
<i>o</i> -Chlor-anilin	1:10	—	3.67×10^{-7}	3.49×10^{-7}	0.0225
	1:50	—	—	—	0.1125
<i>m</i> -Chlor-anilin	1:10	—	5.25×10^{-7}	4.74×10^{-7}	0.0975
	1:50	—	—	—	0.4875
<i>p</i> -Chlor-anilin	1:10	—	5.97×10^{-7}	3.95×10^{-7}	0.2525
	1:50	—	—	—	1.2625
<i>o</i> -Toluidin	1:10	—	3.47×10^{-7}	2.94×10^{-7}	0.0662
	1:50	—	—	—	0.3310
<i>m</i> -Toluidin	1:10	—	3.23×10^{-7}	2.07×10^{-7}	0.1450
	1:50	—	—	—	0.7250
<i>p</i> -Toluidin	1:10	—	3.14×10^{-7}	1.5×10^{-7}	0.2050
	1:50	—	—	—	1.1250
Benzidin	1:10	—	4.44×10^{-7}	8.4×10^{-8}	0.7175
	1:50	—	—	—	3.5875
Amino-antipyrin	1:10	—	2.07×10^{-7}	1.88×10^{-7}	0.0227
	1:50	—	—	—	0.1135
Monomethylamino-antipyrin	1:10	—	1.68×10^{-7}	7.28×10^{-7}	0.5500
	1:50	—	—	—	2.7500
α -Naphthylamin	1:10	—	3.38×10^{-7}	2.4×10^{-7}	0.1225
	1:50	—	—	—	0.7125
β -Naphthylamin	1:10	—	4.1×10^{-7}	2.1×10^{-7}	0.2500
	1:50	—	—	—	1.2500
Tetrahydro-chinolin	1:50	105	—	—	—
Tetrahydro-isochinolin	1:50	34	—	—	—
Diphenylamin	1:50	∞	—	—	—

Nicht wirksam¹⁴⁾ sind: Die Tertiärbasen Dimethyl-anilin, Triäthylamin, Methyl-äthyl-anilin, Dimethylamino-antipyrin, Pyridin, Chinolin, außerdem Nitranilin, Hydrazobenzol, Harnstoff, *p*-Amino-benzoesäure und *p*-Amino-phenol.

¹⁴⁾ Ammoniak ist nicht mit aufgenommen, weil hier die prinzipiell unwirksamen Basen aufgeführt sind, während bei Ammoniak Unlöslichkeit des Salzes vorliegt.

Basen in Methylalkohol und Äthylalkohol bestimmt haben. Es hat keinen Zweck, einen durchgreifenden Vergleich der Reihenfolgen der Basen anzustellen, die sich einerseits nach Goldschmidts K_B -Werten und unseren $\Delta \lambda/\text{St.}$ -Werten ergeben, denn die Zahl der Basen, die sowohl von Goldschmidt als auch von uns untersucht sind, ist nicht groß genug. Es sei deshalb lediglich in bezug auf einige stellungs-isomere Basen folgendes hervor gehoben:

Von den beiden Naphthylaminen ist nach Goldschmidt α -Naphthylamin stärker als β -Naphthylamin. Entsprechend finden wir eine stärkere Wirkungsweise des β -Naphthylamins gegenüber dem α -Naphthylamin. Die gleiche Übereinstimmung ergibt sich für die drei Toluidine, ebenso für die drei Chlor-aniline, indem sich jeweils die Reihenfolge *para-meta-ortho* mit abnehmender Stärke ergibt. Anilin ist nach beiden Methoden nur ganz wenig schwächer als *o*-Toluidin. Nach unseren Messungen ergibt sich auch für die drei Phenylendiamine dieselbe Reihenfolge. Auch unsere sonstigen Zahlenwerte stimmen recht gut mit den Basizitäten, die man schon aus konstitutionellen Gründen erwarten kann, überein. Zum Beispiel steigt die Halbwertszeit des Diäthylamins von 26 auf 42, wenn eine Äthylgruppe durch die negative Benzylgruppe ersetzt wird. Wird auch die zweite Äthylgruppe durch Benzyl ersetzt, so steigt die Halbwertszeit auf 80. Ebenso einleuchtend ist die Reihenfolge Anilin-Äthyl-anilin-Methyl-anilin mit zunehmender Basizität. Ferner ist Tetrahydro-isochinolin etwa 3-mal so stark in seiner Wirkung wie Tetrahydro-chinolin. Auch die Unwirksamkeit der Nitraniline, des *p*-Amino-phenols und der *p*-Aminobenzoessäure stimmt mit deren geringer Basizität überein.

Von Interesse ist vielleicht auch ein Vergleich von Anilin, Benzidin und *p*-Phenylendiamin, denn es ergibt sich, daß *p*-Phenylendiamin am stärksten wirkt. Diesem folgt sofort das Benzidin und erst in weitem Abstände Anilin, wohingegen Hydrazobenzol nicht wirksam ist.

Zur Ausführung der zeitlichen Leitfähigkeits-Messungen ist folgendes zu bemerken: Es wäre an sich die Kohlrausch-Ostwaldsche Methode in ihrer bekanntesten Form das Gegebene gewesen. Die sehr hohen Widerstände, die zu messen waren, machten es aber außerordentlich schwierig, ein auch nur leidlich scharfes Minimum zu erhalten. Die verschiedenen Kontrollmessungen, deren Durchschnittswerte etwa hätten verwendet werden können, würden aber nicht gestattet haben, zeitliche Messungen zu machen. Wedekind und Uthe (l. c.) hatten sich deswegen damit begnügt, lediglich vergleichende Messungen zeitlicher Art dadurch anzustellen, daß man die jeweiligen Stromstärken bei angelegter konstanter Spannung an einem Präzisions-Milliamperemeter ablas. Für orientierende Messungen, d. h., nur um zu sehen, ob etwas vorgeht, falls polarimetrische Messungen nicht in Betracht kamen, haben wir uns auch der eben genannten, einfachen Methode bedient. Da wir aber doch Wert darauf legen mußten, durch exakte Messungen Leitfähigkeitswerte zu erhalten, vor allen Dingen für die Anfangs- und End-Leitfähigkeit, so haben wir die Kohlrauschsche Anordnung in einfachster Weise dahin abgeändert, daß die Meßbrücke durch zwei geeichte auf 0.1 Ω einstellbare Stöpsel-Rheostanten ersetzt wurde. Ein Mücken-Summer und ein Telephon von möglichst hohem Widerstand erhöhten die Schärfe des Minimums. Als Vergleichs-Widerstand wurde ein Stöpsel-Rheostat von

10000—100000 Ω benutzt. Dadurch, daß in dem Vergleichs-Widerstand und in einem der die Brücke ersetzenden Rheostaten möglich hohe Widerstände gewählt wurden, sind die Messungen selbst für die von uns benutzten, zum Teil sehr schlecht leitenden Lösungen, wie zum Beispiel 1-proz. chloroformische Lösungen, hinreichend genau¹⁵⁾.

Hann.-Münden, Forstl. Hochschule, März 1934.

163. Ernst Späth und Otto Pesta: Über natürliche Cumarine, XI. Mittel.: Die Konstitution des Angelicins (aus *Angelica Archangelica* L.).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 4. April 1934.)

Böcker und Hahn¹⁾ fanden im ätherischen Öl der Wurzel von *Angelica Archangelica* L. (Engelwurz) ein γ -Lacton, dem sie Cumarin-Struktur zuschrieben; diese Verbindung besaß die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3$ und schmolz bei 83°. Es war daher möglich, daß dieser Stoff mit dem aus *Imperatoria Ostruthium* dargestellten Osthol identisch war²⁾, dessen Konstitutions-Ermittlung³⁾ und Synthese⁴⁾ wir kürzlich anlässlich unserer Untersuchungen über natürliche Cumarine ausgeführt haben. Im vorliegenden Falle untersuchten wir nicht das Angelicawurzel-Öl, sondern wir extrahierten die Wurzel selbst mit Äther und erhielten durch geeignete Behandlung mit wäßriger und alkohol. Lauge eine Säure-(Phenol-)Fraktion, eine Lacton- und eine Neutralstoff-Fraktion. In der Lacton-Fraktion fand sich in einer Menge von 0.21% der trocknen Wurzel das bei 83—84° schmelzende Lacton, das sich durch seine Eigenschaften, insbesondere auch durch die Mischprobe, mit Sicherheit als Osthol identifizieren ließ.

Außer Osthol gewannen wir noch andere, bisher unbekannte Lactone, von denen eines in einer Ausbeute von 0.08% der Droge rein dargestellt wurde. Es schmolz bei 138—139.5° und ging im Hochvakuum bei 120° Luftbad-Temperatur über. Dieses Lacton besaß die Bruttoformel $C_{11}H_6O_3$. Für diesen Stoff schien uns der Name Angelicin geeignet; er war aber schon von Buchner⁵⁾ für ein anderes Produkt der *Angelica*-Wurzel verwendet worden.

Das Angelicin Buchners ist nach den Untersuchungen von Brimmer⁶⁾ in Lauge unlöslich und besitzt eine Zusammensetzung, die sich von der der Phytosterine um etwa 1½% C und ½% H unterscheidet. Aus verschiedenen

¹⁵⁾ Zur Kontrolle wurden einige Messungen mit der von P. A. Thiessen (Ztschr. Elektrochem. **30**, 473 [1924]) angegebenen komplizierten Apparatur im Göttinger Anorganischen Institut ausgeführt, so wurde an einer 1-proz. chloroformischen Lösung des Nitrates $K = 3.4 \times 10^{-7}$ gefunden, während sich mit Hilfe unserer Meßeinrichtung 3.36×10^{-7} ergab.

¹⁾ E. Böcker u. A. Hahn, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 243 [1911].

²⁾ A. Butenandt u. A. Marten, A. **495**, 187 [1932].

³⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933].

⁴⁾ E. Späth u. H. Holzen, B. **67**, 264 [1934].

⁵⁾ L. A. Buchner, A. **42**, 226 [1842]. ⁶⁾ C. Brimmer, A. **180**, 269 [1876].